




An Acidic Copper Electrolyte

Publication number: DE1246347
Publication date: 1967-08-03
Inventor: TODT DR HANS-GUENTHER
Applicant: SCHERING AG
Classification:
- **International:** C25D3/38; C25D3/38; (IPC1-7): C23B5/20
- **European:** C25D3/38
Application number: DE1966SC38624 19660308
Priority number(s): DE1966SC38624 19660308

Also published as:

 GB1181534 (A)
 FR1515363 (A)
 SE329309 (B)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE1246347

Abstract of corresponding document: **GB1181534**

1,181,534. Levelling bright copper electrodeposits. SCHERING A.G. Feb.20, 1967 [March 8, 1966], No.7976/67. Heading C7B. Levelled bright copper is electro-deposited from acid copper baths containing a polymer of a cyclic alkyleneimine or a reaction product of such a polymer with carbon dioxide, a carbonic acid ester, an alkyl halide, a fatty acid or acid anhydride, or a salt of such a polymer or reaction product, together with an organic thio compound. The alkylene moiety of the polymer may be straightchain or branched. The bath may comprise copper sulphate which may be replaced wholly or in part by other salts and the acid may sulphuric and/or fluoboric or phosphoric acid and may contain an alkali metal chloride to assist brightening. Two or more of the polymer or polymer reaction products may be present in the bath in a total concentration of from 0.0005 to 0.1 g/l. The polymer or polymer reaction product salts may be sulphates, hydrochlorides, hydrobromides, methyl iodides or ethyl bromides. Specified thio compounds which may be present in an amount of 0.001 to 0.1 g/l are thiourea, N-acetylthiourea, 1-acetylthiohydantoin, dithiocarbamic acid carboxymethyl ester, butyraldehyde-thiosemicarbazone, thiophosphoric acid-tris-(propylester-w-sodium sulphonate), thiomalic acid and butane-1:4-dithiol- 2:3-di (sodium sulphonate). The bath may also include otherknown brighteners such as alkaloids, aliphatic carboxylic acids, gelatine, dextrin or polymers of ethylene glycol. An example is given of a bath including also 1-amino-2-methoxy- 4-hydroxy-anthraquinone. Agitation of the bath may be effected by movement of the cathode.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



AUSLEGESCHRIFT

1246 347

Int. Cl.: C 23 b

Deutsche Kl.: 48 a - 5/20

Nummer: 1 246 347

Aktenzeichen: Sch 38624 VI b/48 a

Anmeldetag: 8. März 1966

Auslegungstag: 3. August 1967

1

Die Erfindung betrifft einen sauren Elektrolyten zur galvanischen Abscheidung glänzender Kupferüberzüge und hat insbesondere zur Aufgabe, die elektrolytische Abscheidung dieser Niederschläge aus wäßrigen, sauren Lösungen von Kupfersalzen zu verbessern.

Es ist bekannt, daß sauren, insbesondere den am meisten verbreiteten schwefelsauren Kupferelektrolyten bestimmte organische Substanzen in geringen Mengen zugesetzt werden können, um statt einer kristallin-matten Abscheidung glänzende Kupferüberzüge zu erhalten. Geeignet sind hierfür in erster Linie organische Thioverbindungen. So wurde z. B. die Verwendung von Thioharnstoff, Thiohydantoin, Thiosemicarbazonen, Thiocarbaminsäureestern, Thiophosphorsäureestern sowie von zahlreichen Derivaten dieser Verbindungen vorgeschlagen. Da die Qualität der Kupferniederschläge bei alleiniger Zugabe von Thioverbindungen in den meisten Fällen unbefriedigend war, wurde auch eine gemeinsame Verwendung mit stickstoffhaltigen Substanzen, insbesondere Alkaloiden und Phenazinfarbstoffen, oder mit Abkömmlingen des Dioxolans beschrieben.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß auch diese Kombinationen den erhöhten Anforderungen der Praxis nicht gerecht werden. Insbesondere machen sich folgende Nachteile bemerkbar:

1. Der Kupferniederschlag ist nur in einem begrenzten Stromdichtebereich glänzend und fällt besonders im Bereich niedriger Stromdichten matt aus. Dies bedeutet, daß man auf profilierten Teilen keinen gleichmäßigen Überzug erhält, sondern daß er zwar auf den äußeren Flächen glänzend, in Vertiefungen aber matt ist.
2. Der Kupferniederschlag ist mehr oder weniger stark verschleiert und besitzt dadurch kein dekoratives Aussehen.
3. Die einebnende Wirkung der organischen Zusätze zum Elektrolyten ist zu gering, so daß Polierriefen oder Fehler im Grundmaterial nach der Verkupferung noch deutlich zu sehen sind und eine weitere mechanische Bearbeitung erforderlich ist. Alle zusätzlichen Polierarbeiten verursachen jedoch hohe Kosten. In der Praxis wird deshalb in zunehmendem Maße die Forderung nach stark einebnenden Elektrolyten gestellt, mit denen die Polierkosten auf ein Minimum gesenkt werden können.

Es wurde nun gefunden, daß man die genannten Nachteile überwinden und insbesondere die einebnende Wirkung verbessern kann, wenn man den sauren Kupferelektrolyten mit einem Gehalt an

Saures galvanisches Kupferbad

Anmelder:

Schering Aktiengesellschaft,
Berlin 65, Müllerstr. 170/172

Als Erfinder benannt:

Dr. Hans-Günther Todt, Berlin

2

Glanzbildnern auf der Basis organischer Thioverbindungen ein oder mehrere geradkettige oder verzweigte Polyalkylenimine oder deren funktionelle Derivate zugeibt.

Als funktionelle Derivate seien beispielsweise genannt die Salze der Polyalkylenimine und deren Umsetzungsprodukte mit Kohlendioxid, Kohlensäureestern, Alkylhalogeniden oder Fettsäuren.

Das Molekulargewicht der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen soll etwa zwischen 180 und 50000 liegen. Die besten Ergebnisse erhält man mit Substanzen, die ein Molekulargewicht zwischen 1000 und 12000 besitzen.

Die Mengen, die für eine deutliche Verbesserung der Kupferabscheidung benötigt werden, sind äußerst gering und liegen bei 0,0005 bis 0,1 g/l, im allgemeinen bei 0,0005 bis 0,03 g/l, je nachdem, welche Thioverbindungen und gegebenenfalls welche weiteren Glanzbildner das Kupferbad enthält. Die Thioverbindungen werden in üblichen Mengen von 0,001 bis 0,1 g/l, vorzugsweise 0,005 bis 0,05 g/l, verwendet.

Als Elektrolyt wird im allgemeinen eine schwefelsaure Kupfersulfatlösung folgender Zusammensetzung benutzt:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ 125 bis 260 g/l

H_2SO_4 20 bis 85 g/l

Statt Kupfersulfat können zumindest teilweise auch andere Kupfersalze benutzt werden. Die Schwefelsäure kann teilweise oder ganz durch Fluoroborsäure, Phosphorsäure oder andere Säuren ersetzt werden. Der Elektrolyt kann chloridfrei sein oder — was zur Verbesserung des Glanzes meist vorteilhaft ist — Chloride, z. B. Alkalichloride in Mengen von 0,001 bis 0,1 g/l enthalten. Als weitere Zusatzstoffe können andere übliche Glanzbildner und/oder Netzmittel verwendet werden.

In Tabelle I sind Substanzen zusammengestellt, die erfindungsgemäß Kupferbädern mit organischen Thioverbindungen zugegeben werden, um schleierfreie

Kupferniederschläge mit gesteigerter einebnender Wirkung zu erhalten.

Tabelle I

Substanz	Bevorzugte Konzentration g/l
1. Polyäthylenimin	0,001 bis 0,01
2. Polypropylenimin	0,001 bis 0,01
3. Polybutylenimin	0,0005 bis 0,005
4. N-Methylpolyäthylenimin	0,001 bis 0,01
5. N-Butylpolyäthylenimin	0,001 bis 0,01
6. N-Amylpolyäthylenimin	0,001 bis 0,01
7. N-Amylpolypropylenimin	0,0005 bis 0,005
8. N-Acetylpolyäthylenimin	0,001 bis 0,01
9. Umsetzungsprodukt von Polyäthylenimin mit Äthylencarbonat (Kohlensäureäthylenester)	0,005 bis 0,03
10. Umsetzungsprodukt von Polyäthylenimin mit Propylencarbonat (Kohlensäurepropylenester)	0,005 bis 0,02
11. Umsetzungsprodukt von Polypropylenimin mit Kohlendioxid	0,002 bis 0,01

Die vorgenannten Substanzen sind entweder an sich bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, z. B. durch Polymerisation von Alkylenimininen gemäß den Verfahren der USA-Patentschrift 2 182 306 oder durch Umsetzung der Polyalkylenimine mit Alkylhalogeniden, Fettsäuren bzw. Fettsäureanhydriden, Kohlendioxid bzw. Kohlensäureestern in geeigneten Lösungsmitteln bei erhöhter Temperatur (siehe z. B. W. Kern und E. Breitenstein, Journal für praktische Chemie (2), 159, S. 193 bis 240 [1941]).

Im Kupferbad liegen die Polyalkylenimine sowie die bezeichneten Umsetzungsprodukte als Salze vor, z. B. als Sulfate in den üblichen schwefelsauren Elektrolyten. Sie können aber auch bereits in Salzform zugegeben werden, z. B. als Hydrochloride, Hydrobromide, Methyljodide, Äthylbromide usw.

In Tabelle II sind bekannte Kupferelektrolytzusätze auf der Basis organischer Thioverbindungen zusammengestellt, die bei der Kupferabscheidung bei alleiniger Verwendung nur eine unbefriedigende Wirkung entfalten.

Tabelle II

Substanz	Konzentration g/l
1. Thioharnstoff	0,01
2. 1-Acetyl-2-thioharnstoff	0,015
3. 1-Acetylthiohydantoin	0,04
4. Dithiocarbaminsäure-carboxymethylester	0,04
5. Butyraldehyd-thiosemicarbazone	0,02
6. Thiophosphorsäure-tris-(propylester- ω -natriumsulfonat)	0,03
7. Thioapfelsäure	0,02
8. Butan-1,4-dithiol-2,3-disulfonsaures Natrium	0,05

Verwendet man diese Verbindungen dagegen gemeinsam mit einer oder mehreren Substanzen der Tabelle I, so erhält man eine deutliche und sprunghafte Verbesserung der Abscheidung, d. h., der Überzug fällt schleierfrei aus und weist eine hervorragende Einebnung auf. Als weitere Zusätze kann der Kupferelektrolyt andere bekannte Glanzbildner wie Alkaloide, aliphatische Carbonsäuren, Gelatine, Dextrin oder Polyäthylenglycole enthalten.

Folgende Beispiele erläutern die Erfindung:

Beispiel 1

In einem Kupferbad der Zusammensetzung

200,0 g/l Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$),
55,0 g/l Schwefelsäure (konz.),
0,04 g/l Natriumchlorid

erhält man bei Zugabe von 0,015 g/l Acetylthioharnstoff und bei einer Elektrolyttemperatur von 20°C mit Kathodenbewegung glänzende Kupferniederschläge, die aber im Stromdichtebereich von 1,0 bis 7,0 A/dm² unregelmäßige, milchige Schleier besitzen. Gibt man dem Elektrolyten zusätzlich 0,0025 g/l Polyäthylenimin oder dessen Umsetzungsprodukt mit Kohlendioxid zu, so sind die Überzüge schleierfrei und von deutlich höherer Brillanz.

Beispiel 2

Der gleiche Elektrolyt wie im Beispiel 1, jedoch mit 0,04 g/l Acetylthiohydantoin und 0,1 g/l 1-Amino-2-methoxy-4-oxanthrachinon,

liefert gleichmäßige Kupferniederschläge, die keine Reliefbildung zeigen, jedoch im Stromdichtebereich von 1,2 bis 9,6 A/dm² milchig verschleiert sind. Durch Zugabe von 0,003 g/l N-Äthylpolyäthylenimin fallen die Niederschläge hochglänzend und schleierfrei aus. Die einebnende Wirkung des Elektrolyten, beträgt vor der Zugabe von N-Äthylpolyäthylenimin bei einer Schichtdicke von 24 μ Kupfer etwa 45%, d. h., die Rauigkeiten des Grundmaterials werden durch die Verkupferung um 45% verringert.

Durch die Zugabe des N-Äthylpolyäthylenimins steigt die Einebnung auf etwa 63% an, d. h., sie erhöht sich um 40%.

Beispiel 3

Dem Elektrolyten gemäß Beispiel 1 werden

0,03 g/l Thiophosphorsäure-tris-(propylester- ω -natriumsulfonat) und
0,1 g/l Polyäthylenglycol

zugegeben. Die einebnende Wirkung beträgt bei einer Schichtdicke von 24 μ Kupfer etwa 48%. Gibt man dem Bad zusätzlich 0,003 g/l Polyäthylenimin zu, so steigt die Einebnung unter gleichen Arbeitsbedingungen auf 72% an, was einer Zunahme um 50% entspricht.

Ähnlich gute Wirkungen lassen sich bei der jeweils gemeinsamen Verwendung der anderen in den Tabellen I und II aufgeführten Verbindungen erzielen.

Patentansprüche:

1. Saures galvanisches Kupferbad mit einem Gehalt an Glanzbildnern auf der Basis organischer Thioverbindungen in Mengen von 0,001 bis 0,1 g/l, vorzugsweise 0,005 bis 0,05 g/l, d a d u r c h

5

gekennzeichnet, daß es ein oder mehrere geradkettige oder verzweigte Polyalkylenimine oder deren funktionelle Derivate in Mengen von 0,0005 bis 0,1 g/l, vorzugsweise 0,0005 bis 0,03 g/l, enthält.

2. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekenn- 5
zeichnet, daß es als funktionelle Derivate der

6

Polyalkylenimine deren Salze oder Umsetzungsprodukte mit Kohlendioxid, Kohlensäureestern, Alkylhalogeniden oder Fettsäuren enthält.

3. Bad nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich andere übliche Glanzbildner und/oder Netzmittel enthält.